

La Relación $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ una Nueva Herramienta Medioambiental para Trazar el Origen de la Contaminación: el Ejemplo del Río Cardener, Cuenca del Río Llobregat

A. Soler, À. Canals y N. Antich

Dpt. Cristallografia, Mineralogia i Dipòsits Minerals.
Universitat de Barcelona. C/Martí i Franquès s/n.
08028 Barcelona

Introducción

El río Cardener es el mayor afluente del río Llobregat, uno de los recursos hídricos más importantes del NE de la Península Ibérica. Tiene una superficie de cuenca de 1474 km², una longitud de 87 km y un caudal medio de 6,2 hm³ poco antes de su confluencia con el río Llobregat. Nace en el Prepirineo y fluye por el sector oriental de la Cuenca del Ebro, siendo en su curso medio donde se desarrolla una importante actividad minera responsable de la salinización de aguas superficiales y subterráneas. Además en el curso medio y bajo se desarrolla una importante actividad agrícola de cultivo de cereales de secano, y se encuentran algunos núcleos de población (Figura 1).

La elección del río Cardener como zona de estudio para validar el uso de los isótopos de estroncio como trazadores de contaminantes viene avalado por estudios previos de Soler et al., (2002) en la cuenca del Llobregat. Este trabajo ya indica la validez de estos trazadores y remarca la necesidad de su optimización aplicándolos a zonas más restringidas donde se tenga un conocimiento detallado de las fuentes naturales y antrópicas que afecten a la química de las aguas.

Los isótopos de Sr han sido ampliamente utilizados como trazadores de fuentes naturales del estroncio disuelto en las aguas (Goldstein and Jacobsen, 1987; Palmer and Edmond, 1992 entre otros), siendo menos extendido su uso como trazadores de fuentes contaminantes (Martin and McCulloch, 1999; Böhlke and Horan, 2000; entre otros). En la geoquímica isotópica del Sr se determina la relación $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ y se considera que dada la pequeña diferencia de masa entre ambos isótopos no se produce fraccionamiento durante los cambios de las condiciones del medio, tales como temperatura, Eh y pH, ni tampoco durante la precipitación mineral.

Geoquímica de las fuentes naturales y antrópicas

El río Cardener nace en un acuífero cárstico desarrollado en los carbonatos de edad Eocena de la zona de láminas cabalgantes de cobertera del Prepirineo y

fluye por materiales eocenos y oligocenos continentales de la cuenca del Ebro (Figura 1). Este contexto geológico se traduce en unas aguas bicarbonatadas cálcicas en la zona de cabecera, que evolucionan hacia aguas cloruradas sódicas (Tabla I). Si bien la salinización de las aguas tiene un componente natural, esta se debe principalmente a la presencia en superficie de escombreras de la minería subterránea de potasa.

La geoquímica del Sr natural del río Cardener debería estar dominada por los carbonatos y evaporitas eocenos, puesto que comparados con ellos, los materiales detríticos de origen continental por los que fluye son una fuente pobre en este elemento. Así la contribución natural de estroncio se caracteriza, para una muestra procedente de la fuente del Cardener (Tabla I), con una concentración de 0.01 meq/l y una relación $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ de 0.707779 en concordancia con el valor marino eoceno de 0.7077-0.7081 (Burke et al., 1982).

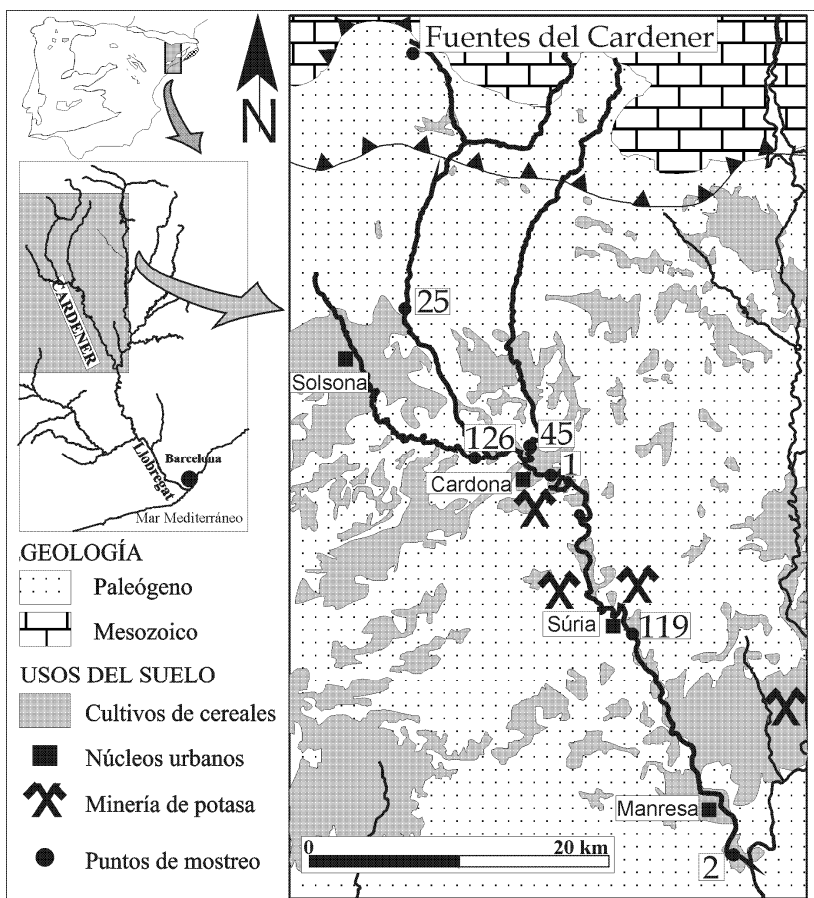


Figura 1.- Mapa de situación, geológico y de usos del suelo.

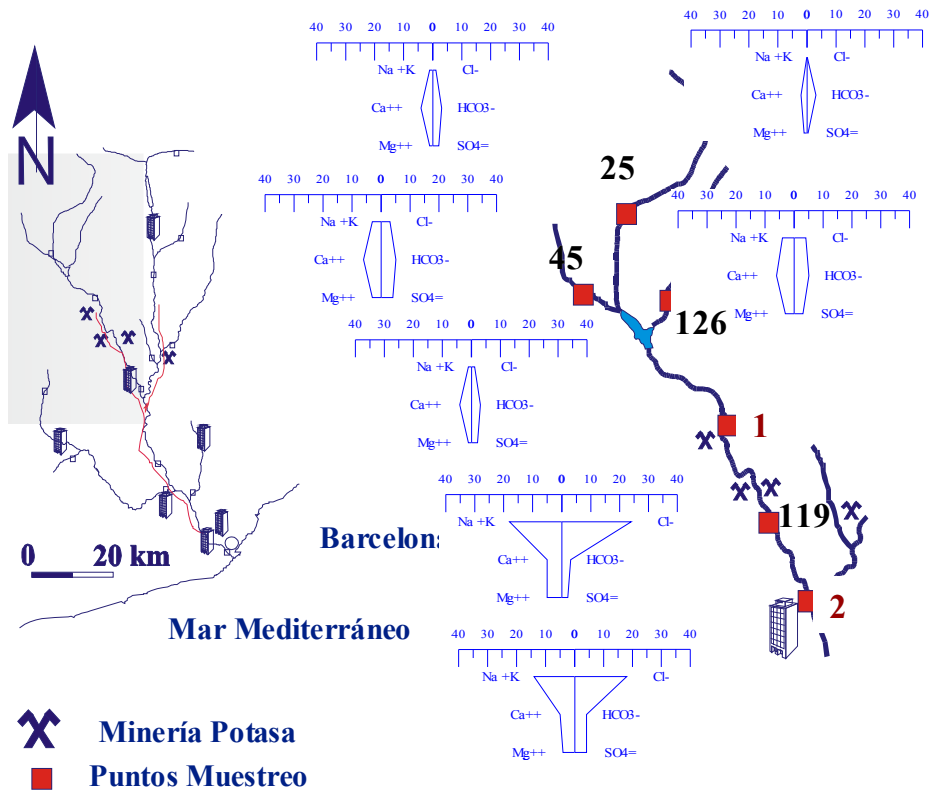


Figura 2.-. Evolución de la química de las aguas de río de bicarbonatadas cálcicas en la zona de cabecera, a clorurado sódicas en el tramo medio y bajo.

La minería de potasa explota los materiales evaporíticos marinos eocenos aportando a las aguas Na, K, Mg, Ca, Cl y SO_4 , así como elevadas concentraciones de Sr de hasta 0.39 meq/l con una $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ parecida a la natural.

Los detergentes, en este trabajo considerados representantes de la actividad urbana, presentan elevadas concentraciones de SO_4 , PO_4 , Na, $\text{B}(\text{OH})_4$ y N total. Su concentración en Sr de 0,05 a 0,11 meq/l, y la relación $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ comprendida entre 0,709128 – 0,710082, de acuerdo con la relación isotópica de los sulfatos sódicos (glauberita) utilizados en su fabricación.

Los fertilizantes utilizados en la zona tienen diversas composiciones químicas e isotópicas, pudiéndose clasificar en dos grupos: fertilizantes de tipo NPK y fertilizantes amoniacales (sulfato amónico, nitratosulfato amónico). Los fertilizantes amoniacales presentan una concentración en Sr de 0.05 meq/l y una relación $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ entre 0,70846 – 0,70859 (Vitoria et al., 2004). Estos fertilizantes presentan concentraciones muy elevadas en SO_4 , NH_4 , NO_3 , $\text{B}(\text{OH})_4$ y Ca. Los fertilizantes de tipo NPK están constituidos principalmente por compuestos de N, P y K, y presentan además elevadas concentraciones de SO_4 , $\text{B}(\text{OH})_4$ y Ca. La

concentración de Sr varía de 2 a 5 meq/l y sus relaciones $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ entre 0.703400 a 0.709090 (Vitoria et al., 2004), siendo los de relaciones cercanas a 0,7090 los más usados en la región.

El estudio de las relaciones entre parámetros químicos nos permite caracterizar más claramente las diversas fuentes que determinan la química del río (Tabla I). La relación K/Na discrimina los detergentes de la minería y los dos grupos de fertilizantes, siendo prácticamente cero en detergentes (0.001) y fertilizantes amoniacales debido a la ausencia de K. La minería tiene valores entre 0.07 y 0.37 y los fertilizantes tipo NPK entre 1.5 y 33.

Geoquímica de las aguas del río

La selección de muestras de aguas del río para la determinación de la relación $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ se ha basado en criterios de tanto de estacionalidad como químicos, analizándose aquellas que presentaban importantes variaciones en la concentración de los elementos indicadores de contaminación (N, PO_4 , ...). Las muestras de marzo y agosto corresponden a los meses en los cuales la influencia de fertilizantes debería ser máxima y mínima, respectivamente, dado que los fertilizantes se aplican al suelo en otoño-invierno antes de las lluvias. Así mismo se han analizado las muestras de junio y enero dado que corresponden a periodos de aguas bajas y altas respectivamente.

Las características geoquímicas e isotópicas de las aguas del río Cardener no se justifican solo en base a las fuentes naturales, sino como resultado de la mezcla de estas con aportes antrópicos. La evolución, aguas abajo, de aguas bicarbonatadas a

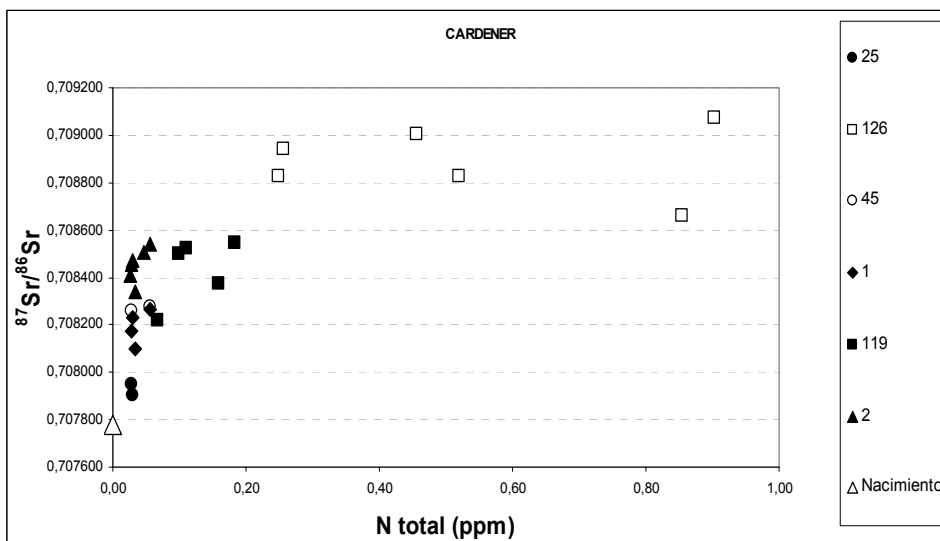


Figura 3 .- $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ versus N total. Los puntos sólidos representan las muestras del cauce principal, mientras que los vacíos a los afluentes.

aguas cloruradas, podría ser explicada por la salinización causada por la minería. Esto sería suficiente para explicar el incremento de Cl, SO_4 , Na, K, Sr y de la relación K/Na en las aguas. Sin embargo, se observa como esta evolución se acompaña de un aumento en las relaciones $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ desde valores próximos al natural (0.707779 para la muestra 25) hasta valores más radiogénicos (0.708542 para la muestra 2). Como se ha señalado anteriormente, las relaciones $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ de la minería son muy próximas a los valores naturales y por tanto no pueden explicar esta evolución. Además los valores más radiogénicos en estroncio se correlacionan con incrementos en el contenido de nitrógeno total (Figura 3) y con valores menores de la relación K/Na, indicativos de la influencia de fertilizantes amoniacales y detergentes. Los valores más radiogénicos, muestras 2 y 126, presentan además elevadas concentraciones de PO_4 y $\text{B}(\text{OH})_4$. La relación $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 0.709076 de la muestra 126, sólo puede ser explicada por la contribución de detergentes.

Las relaciones $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ de las aguas del curso principal presentan además una evolución temporal superpuesta a la evolución espacial. En los meses de julio y marzo las muestras presentan los valores más radiogénicos junto con concentraciones más elevadas de Sr y N total, así como las menores relaciones K/Na. Por el contrario, las muestras de agosto son las menos radiogénicas y más pobres en Sr, N total, y relaciones más elevadas de K/Na. Este hecho puede interpretarse considerando que las muestras de agosto presentan mayor contribución natural, y posiblemente también de minería, mientras que las muestras de marzo y julio presentan mayor influencia de detergentes y fertilizantes amoniacales. Así las variaciones temporales no son debidas a simples procesos de estacionalidad climática, sino a variaciones de las contribuciones relativas de las diversas fuentes antrópicas.

Modelos de mezcla de componentes extremos

Una vez identificados los elementos que influyen en el quimismo de las aguas podemos establecer modelos de mezcla entre componentes extremos que nos permitirán cuantificar la contribución relativa de cada uno de ellos. Los modelos de mezcla utilizados son aquellos basados en las ecuaciones desarrolladas por Langmuir et al., (1978). Los rangos de concentraciones de Sr y las relaciones $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ de las muestras de agua de río quedan englobados en una zona delimitada por los valores naturales, representados por la muestra en el nacimiento del río, y los valores antrópicos: minería, detergentes, fertilizantes amoniacales y NPK (Figura 4). Los fertilizantes amoniacales presentan una baja concentración en Sr, que parece descartarlos como posible componente en modelos de mezcla. Sin embargo, en otra área de la cuenca del Llobregat, se ha observado la precipitación en la zona no saturada de sulfatos magnésicos con contenidos en estroncio de hasta 450 ppm. Estas fases podrían actuar como reconcentradoras del Sr de los fertilizantes, liberándose en épocas de mayor pluviosidad o riego, ya que su relación $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ coincide con la de los fertilizantes amoniacales 0.7084-86 y con algunos NPK. La

correlación entre la relación $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ con el contenido en N total (Figura 3) en las aguas del río Cardener confirma el papel que juegan los aportes antrópicos (fertilizantes y aguas residuales-detergentes) en los modelos de mezcla.

Las relaciones $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ de las muestras del cauce principal del río (puntos 1, 2, 25 y 119) se alejan de los valores naturales en una tendencia hacia composiciones con relaciones radiogénicas y más ricas en Sr, tendencia que simula las curvas de mezcla con los extremos de los fertilizantes amoniacales y NPK (Figura 5). Las variaciones estacionales muestran que los valores con una mayor participación teórica de fertilizantes, según estos modelos de mezcla, coinciden con los deducidos por la química y son coincidentes con los periodos de fertilización de los campos. Según estos modelos de mezcla la participación de los fertilizantes puede alcanzar valores comprendidos entre el 5 y el 80 % según se consideren los fertilizantes tipo

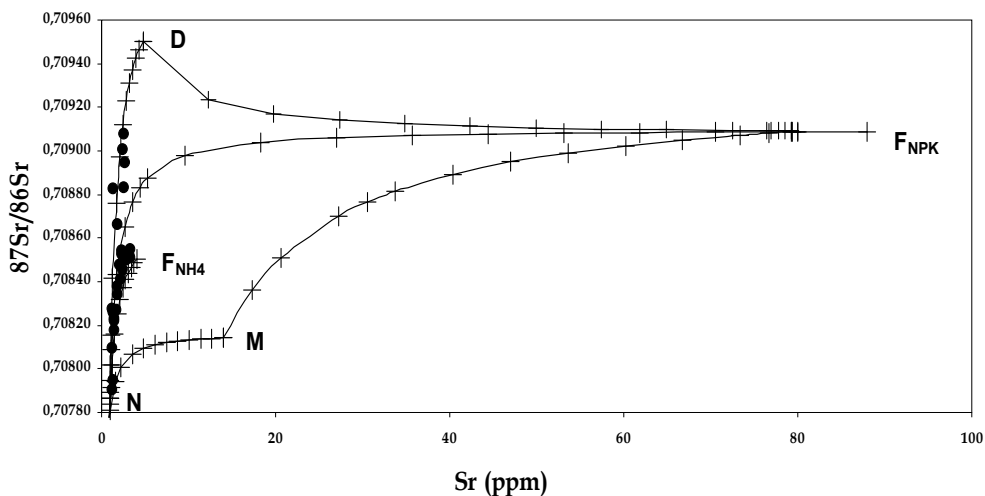


Figura 4.- Modelo de mezcla entre los valores naturales y los diferentes extremos posibles: N = natural, M = minería, F_{NH_4} = fertilizante amoniacal, F_{NPK} = fertilizante NPK y D = detergentes. Obsérvese que todas las muestras quedan englobadas por los modelos de mezcla teóricos.

NPK o amoniacales, respectivamente. Las muestras de los tributarios (puntos 126 y 45) presentan valores de la relación $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ más radiogénicos, alejándose de las curvas teóricas Natural-Fertilizantes para acercarse a la curva de mezcla teórica Natural-Detergentes. Así mismo la variación estacional de estos afluentes, muestra una variación desde las curvas de mezcla con fertilizantes, en épocas de fertilización, a las curvas de mezcla con detergentes, en épocas estivales. Esta influencia es visible en pequeños tributarios ya que se trata de arroyos con bajo caudal y con pequeñas poblaciones que no disponen de redes de saneamiento, ni de depuradoras de aguas residuales.

La coincidencia entre las relaciones $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ de los aportes naturales y la minería conlleva a la sobrevaloración de la contribución natural en los modelos de

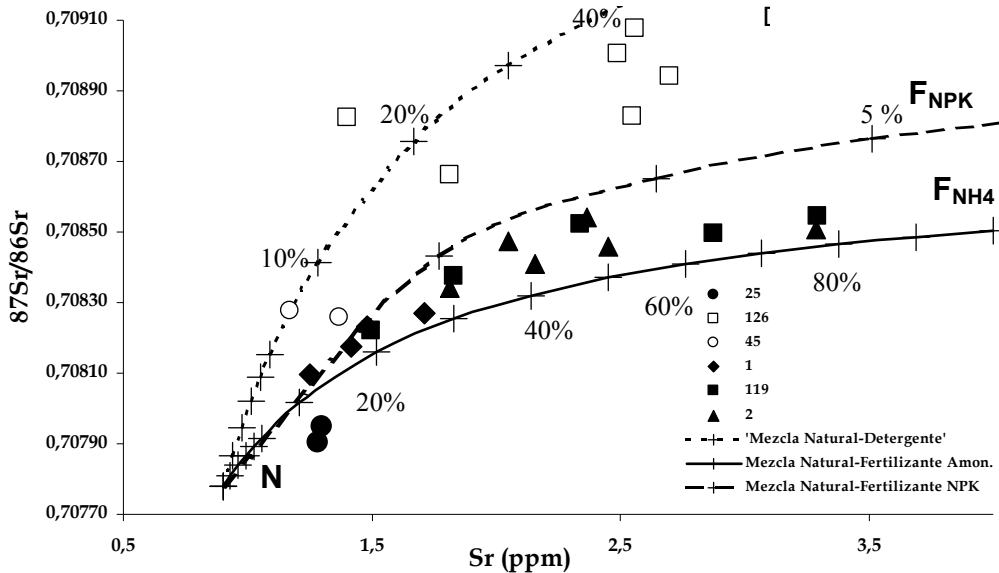


Figura 5.- Modelo de mezcla entre los valores naturales y los diferentes extremos posibles: N = natural, F_{NH_4} = fertilizante amoniacal, F_{NPK} = fertilizante NPK y D = detergentes. Obsérvese que las muestras del cauce principal (símbolos sólidos) se sitúan entre las curvas de mezcla teórica natural – Fertilizantes amoniacales y natural – fertilizantes NPK. También puede observarse como las muestras de los tributarios (símbolos vacíos) se alejan de estos modelos de mezcla para acercarse al modelo natural – Detergentes.

mezcla. Se conoce, por el uso de los isótopos de azufre y oxígeno del sulfato disuelto en las aguas, que existe una importante contribución de la minería de potasas en la geoquímica de las aguas de Cardener y Llobregat (Otero y Soler, 2002; 2003).

La muestra 126 es la más radiogénica, y para su valor más extremo, se le atribuye un aporte de detergentes del 40%, contribución que viene corroborada por elevados contenidos en PO_4 y $\text{B}(\text{OH})_4$ de las aguas.

Conclusiones

Las fuentes antrópicas identificadas en el río Cardener mediante el uso de los isótopos de estroncio son detergentes y fertilizantes amoniacales carentes de K, si bien no puede descartarse una contribución menor de fertilizantes tipo NPK.

El uso de modelos de mezcla de componentes extremos basados en concentraciones y composiciones isotópicas de estroncio permite no solo el estudio cualitativo, sino cuantitativo de los componentes tanto naturales como antrópicos

que determinan la geoquímica del estroncio de las aguas del río Cardener. Para esta subcuenca en concreto, los modelos de mezcla sobrevaloran los aportes naturales, debido a la coincidencia de las relaciones $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ entre la minería de potasa y los aportes naturales.

Referencias

- Böhlke J. K. y Horan M. (2000) Strontium isotope geochemistry of groundwaters and streams affected by agriculture, Locust Grove MD. *Applied Geochemistry* 15, 599-609.
- Burke, W. H., Denison, R. E., Hetherington, E. A., Koepnick, R. B., Nelson, N. F. y Otto, J. B. (1982) Variation of seawater $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ through Phanerozoic time. *Geology* 10, 516-519.
- Goldstein S. J. y Jacobsen S. B., (1987) The Nd and Sr isotopic systematics of river-water dissolved material: implications for the sources of Nb and Sr in seawater. *Chem. Geology*, 66, 245-272.
- Langmuir, C. H., Vocke, R. D. Jr., Hanson, G. N. y Hart, S. R. (1978) A general mixing equation with applications to Icelandic basalts. *Earth Planet. Sci. Letters*, 37, 380-392.
- Martin CE y McCulloch MT. (1999) Nd-Sr isotopic and trace element geochemistry of river sediments and soils in a fertilized catchment, New South Wales, Australia. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 63 (2), 287-305.
- Otero, N., Soler, A. (2002) Los isótopos de azufre como trazadores de la influencia de la minería potásica en la salinización de las aguas subterráneas de la cuenca del Llobregat (NE España). *Water Research*, 36, 3989-4000.
- Otero, N., Soler, A. (2003) Stable isotopes of dissolved sulphate as tracers of the origin of groundwater salinization in the Llobregat River (NE Spain). Abstracts of the International Symposium on Isotope Hydrology and Integrated Water Resources Management. IAEA-CN-104 p. 190 - 191
- Palmer M. R. y Edmond J. M. (1992) Controls over the strontium isotope composition of river water. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 56, 2099-2111.
- Soler, A., Canals, A., Goldstein, S. L., Otero, N., Antich, N. y Spangenberg, J. (2002) Sulphur and strontium isotope composition of the Llobregat river (NE Spain): Tracers of natural and anthropogenic chemicals in stream waters. *Water, Soil and air pollution*
- Vitoria, L, Otero, N., Soler, A. y Canals, A. (2004) Fertilizer characterization: Isotopic data (N, S, O, C and Sr). *Environmental Science & Technology* 38, 12, en prensa.
- Referencia de este artículo:
Soler A, Canals À. y Antich N. (2004): La Relación $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ una Nueva Herramienta Medioambiental para Trazar el Origen de la Contaminación: el Ejemplo del Río Cardener, Cuenca del Río Llobregat En: L. Barbero y M.P. Mata (Eds.). *Geoquímica Isotópica Aplicada al Medioambiente, Seminarios de la Sociedad Española de Mineralogía* (ISSN: 1698-5478), 1, 89-96.